PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [5]: C11D 3/18, B01D 19/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/12604
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juni 1994 (09.06.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03270

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. November 1993 (22.11.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 40 166.6 30. November 1992 (30.11.92) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). KURZENDÖRFER, Claus-Peter [DE/DE]; Corellistrasse 80, D-40593 Düsseldorf (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE). SUNG, Eric [DE/DE]; Lortzingweg 6, D-40789 Monheim (DE). SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-51381 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SILICON-FREE FOAM-CONTROL AGENT

(54) Bezeichnung: SILIKONFREIES SCHAUMREGULIERUNGSMITTEL

(57) Abstract

The invention concerns mixtures of anti-foaming agents which are suitable for use in surfactant-containing washing and cleaning agents and which can be adsorbed on granular water-soluble or water-dispersable substrate materials. The aim of the invention is to improve the ability of such mixtures to be converted into a pourable foam-control agent and also to improve their effectiveness over a wide temperature range, while ensuring that both the mixture of anti-foaming agents and the foam-control agent containing it remain stable during storage and retain their action when mixed with the other usual ingredients of washing agents, and do not have any detrimental effects on the materials to be washed or on the environment. This is achieved essentially by preparing a mixture of anti-foaming agents containing 0.1 to 20 % by wt. of a ketone having long-chain alkyl or alkenyl groups with a total of at least 25 C-atoms and 70 to 99.9 % by wt. of a paraffin wax or paraffin-wax mixture which is solid at room temperature and which is 100 % liquid at a temperature below 90 °C.

(57) Zusammenfassung

Bei zur Verwendung in tensidhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln geeigneten Entschäumergemischen, die an körnige, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägermaterialien adsorbiert werden können, sollte die Konfektionierbarkeit zu einem rieselfähigen Schaumregulierungsmittel sowie die Wirksamkeit über einen breiten Temperaturbereich verbessert werden, wobei sowohl das Entschäumergemisch als auch das dieses enthaltende Schaumregulierungsmittel im Gemisch mit üblichen Waschmittelbestandteilen lager- und wirkungsstabil bleiben und keine nachteiligen Auswirkungen auf das Behandlungsgut und die Umwelt ausüben soll. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellen eines Entschäumergemischs, das 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines langkettige Alkyl- oder Alkenylreste aufweisenden Ketons mit insgesamt mindestens 25 C-Atomen und 70 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches, das bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew-% in flüssiger Form vorliegt, enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

"Silikonfreies Schaumregulierungsmittel"

Die Erfindung betrifft ein homogenes Entschäumergemisch, welches langkettige Alkyl- oder Alkenylreste aufweisendes Keton mit mindestens 25 C-Atomen und ein bei Raumtemperatur festes Paraffinwachs enthält, ein schütt- und rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägermaterial und daran adsorbiertes Entschäumergemisch, sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Schaumregulierungsmittel.

Langkettige Ketone der hier betroffenen Art sowie ihre Herstellung sind bekannt, beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 25 53 990. Die Herstellung der Ketone erfolgt durch katalytische Abspaltung von CO_2 und Wasser aus höheren Monocarbonsäuren, insbesondere höheren Fettsäuren bzw. deren Salzen. Ihre Verwendung als Mittel zur speziellen Schaumbekämpfung in der Anstrichmittel-, Papier- und Nahrungsmittelindustrie ist in der zuvor genannten Offenlegungsschrift geschildert. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 324 339 ist die Verwendung entsprechender Ketone in Aktivchlor-haltigen Reinigungsmitteln bekannt. Dort werden die Ketone jedoch als Dispersion in flüssigen organischen Trägern eingesetzt. Weiterhin ist aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 14 67 613 und DE 22 42 541 bekannt, Ketone als Schauminhibitoren in seifenhaltigen Waschmitteln einzusetzen. Bei Abwesenheit von Seifen und zusätzlichen Schauminhibitoren, wie Acetalen und Ketalen, ist ihre Wirkung jedoch in derartigen Mitteln ungenügend.

Die Aufgabe bestand demnach in der Bereitstellung eines Entschäumergemischs, das in Waschmitteln eingesetzt über einen breiten Temperaturbereich wirksam ist, das heißt insbesondere im Kaltwaschbereich und bei mittleren Waschtemperaturen, aber auch im Kochwaschbereich eine störende Schaumentwicklung unterdrückt. Weiterhin soll das Entschäumergemisch zu einem rieselfähigen Schaumregulierungsmittel konfektionierbar sein, das im Gemisch mit üblichen Waschmittelbestandteilen lager- und wirkungsstabil

...

bleibt und keine nachteiligen Auswirkungen auf das Behandlungsgut und die Umwelt ausübt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die bestehende Aufgabe durch Entschäumergemische aus langkettigen Ketonen und Paraffinwachsen mit relativ engem Schmelzbereich gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein homogenes Entschäumergemisch, welches insbesondere zur Adsorption an ein körniges, wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägermaterial geeignet ist, enthaltend

(a) 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines langkettige Alkyl- oder Alkenylreste aufweisenden Ketons mit insgesamt mindestens 25 C-Atomen und

(b) 70 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches, das bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.

Vorzugsweise enthält das Entschäumergemisch 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 18 Gew.-% Keton (a) und 75 Gew.-% bis 99 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 95 Gew.-% Paraffinwachs (b).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, bestehend aus (I) einem körnigen, phosphatfreien, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Trägermaterial und
(II) einem daran adsorbierten homogenen Entschäumergemisch wie oben genannt, welches 80 Gew.-% bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Trägermaterial (I) und 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthält.

Im erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel sind vorzugsweise 80 Gew.-% bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Trägermaterial (I) und 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthalten.

Als Komponente (a) des Entschäumergemisch bevorzugt sind Ketone, die durch Umsetzung von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäuregemischen erhältlich sind, in denen die Car-

...

bonsäuren mehr als 12 C-Atome, insbesondere eine Kohlenstoffkettenlänge von C_{14} bis C_{30} aufweisen und bei der Ketonisierung unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser reagieren. Besonders bevorzugt sind Ketone, welche aus der Ketonisierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuresalzen der Kohlenstoffkettenlänge von C_{18} bis C_{22} sowie deren Gemischen erhalten werden. Die Herstellung der Ketone kann üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 200 bis 350 °C in Gegenwart von Metalloxiden oder fettsauren Metallverbindungen erfolgen. Es können sowohl Ausgangsmaterialien mit einheitlicher Anzahl an C-Atomen als auch Fettsäuregemischee natürlichen Ursprungs eingesetzt werden. Diese Gemische können auch Carbonsäuren mit 12 und weniger C-Atomen enthalten, sofern ein Überschuß an Fettsäuren mit 14 und mehr C-Atomen vorliegt. Es entstehen dabei Gemische aus symmetrischen und unsymmetrischen Ketonen, wobei die unsymmetrischen Ketone entsprechend dem eingesetzten Material auch kürzere Ketten als C_{14} bzw. C_{12} aufweisen können, sofern ein längerkettiger Rest im Molekül vorhanden ist, so daß die Gesamtzahl der C-Atome im Durchschnitt mindestens 25 beträgt. Beispiele sind Heptacosanon-14, Hentriacontanon-16, Pentatriacontanon-18, Nonatriacontanon-20, Triatetracontanon-22 bzw. Nonacosanon-15, Tritriacontanon-17, Heptatriacontanon-19, Hentetracontanon-21 und dergleichen. Ketone bzw. Ketongemische der beschriebenen Art sind üblicherweise bei Raumtemperatur fest und weisen Schmelzpunkte im Bereich von 60 °C bis 105 °C auf.

Die Ketone liegen vorzugsweise in feinverteilter Form vor und weisen insbesondere eine mittlere Korngröße von weniger als 50 µm auf. Die Angabe hinsichtlich der Partikelgröße beziehen sich auf die bekannte Bestimmungsmethode mit dem "Coulter Counter".

Das im Entschäumergemisch enthaltene Paraffinwachs (Komponente b) stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungs-

...

punkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C.

Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse sind beispielsweise Lunaflex(R) 902 der Firma Fuller sowie Deawax(R) DEW 5419 der DEA Mineralöl AG.

Die Herstellung des Entschäumergemisches kann in der Weise erfolgen, daß man in eine Schmelze des Bestandteils (b) das feinteilige Keton (Komponente a) einträgt und durch intensives Vermischen darin homogenisiert. Die Schmelze sollte dazu eine Temperatur von mindestens 60 °C und höchstens 200 °C aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 80 °C bis 160 °C. Wesentlich für eine gute Wirksamkeit des Entschäumers ist das Vorliegen einer stabilen Dispersion der Keton-Teilchen in der Paraffinmatrix, was durch eine der genannten Definition entsprechende Teilchengröße bewirkt werden kann. Zwecks Erzielung dieses Dispersionszustandes kann man ein Keton einsetzen und dispergieren, das von vornherein die entsprechende Teilchengröße aufweist, oder man verwendet ein grobteiligeres Ausgangsmaterial und unterwirft die Schmelze einer Mahlbehandlung mittels Kolloidmühlen, Zahnmühlen oder Kugelmühlen, bis die erwünschte Teilchengröße erreicht ist.

...

Auch ein vollständiges Aufschmelzen des Ketons in der Paraffinschmelze und anschließendes schnelles Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes des Ketons unter gleichzeitigem Homogenisieren der Schmelze kann zu einer entsprechend feinen Kornverteilung des Ketons führen. Dabei ist als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Entschäumergemischs die gegenüber üblichen Entschäumerbestandteilen auf Carbonsäurebisamid-Basis deutlich höhere thermische Belastbarkeit der langkettigen Ketone zu erwähnen.

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels kann durch Aufbringen des geschmolzenen Entschäumergemisches (II) auf ein körniges Trägermaterial (I) erfolgen, beispielsweise durch sukzessives Zumischen, insbesondere als Spray, zu dem Trägerkorn. Das Trägerkorn, welches in üblicher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung von Trägersalzen erzeugt werden kann, wird dabei durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Eine Ausführungsform zur Herstellung besteht darin, das körnige Trägermaterial in kontinuierlichem Strom durch die ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des zumindest teilweise geschmolzenen Entschäumergemischs zu schleudern, wobei Verweilzeiten des Trägermaterials in der heißen Sprühnebelzone von meist weniger als 1 Sekunde erreicht werden können. Weiterhin ist es möglich, unmittelbar im Anschluß daran die Partikel des Schaumregulierungsmittels mit Hilfe eines Gasstroms abzukühlen, so daß die thermische Belastungen des Materials außerordentlich gering gehalten werden kann.

Das vorstehend geschilderte Verfahren greift auf einen Verfahrenstyp zurück, wie er beispielsweise aus der EP 48 312 bekannt ist. Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird in dieser Druckschrift eine radförmig ausgebildete Mischvorrichtung beschrieben, in der zwei individuell ausgebildete und anzutreibende radförmige Scheiben übereinander gelagert sind. Der einen Scheibe wird das Feststoffpulver zugeführt, die darunterliegende Schreibe wird mit der flüssigen Komponente beaufschlagt. Beide Scheiben

...

laufen mit hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten, die im Bereich von einigen 100 bis einigen 1000 Umdrehungen pro Minute liegen können. Die jeweils beaufschlagten Schreibenflächen und insbesondere der Rand der die Flüssigkeit tragenden Scheibe sind so ausgestaltet, daß einerseits die Sprühnebelzone vom Rand des mit hoher Umdrehungsgeschwindigkeit laufenden Rades abgeschleudert und kontinuierlich nachgebildet wird, zum anderen wird das dem anderen radförmigen Element kontinuierlich zugeführte körnige Material durch diese Sprühnebelzone der Flüssigphase hindurchgeschleudert. Auf Grund der hohen Arbeitsgeschwindigkeit kommt es zu der sehr kurzen Berührung der zwei Materialphasen miteinander und damit zu einem zeitlich nur sehr kurzen Kontakt der Feststoffteilchen mit der warmen beziehungsweise heißen Sprühnebelphase. Mit der in der EP 48 312 geschilderten Vorrichtung ist das Verfahren besonders gut durchführbar, doch es ist nicht auf Vorrichtungen dieser Art beschränkt. Wesentlich ist die Einstellung einer relativ kurzen Kontaktzeit, die dadurch erreicht wird, daß das feste Gut durch eine kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone hindurchgeschleudert wird, wobei das feste Material gegebenenfalls vor und/oder hinter der Sprühnebelzone gekühlt werden kann.

Die Herstellung des Schaumregulierungsmittels erfolgt in einer weiteren erfindungsgemäßen Ausgestaltung derart, daß man das Trägermaterial (I) in Wasser löst beziehungsweise aufschlämmt, das Entschäumergemisch (II) darin dispergiert und diesen Slurry anschließend sprühtrocknet. Der Dispersion wird vorzugsweise ein wasserlöslicher, nichttensidischer Dispersionsstabilisator in Form eines in Wasser quellfähigen Polymeren zugesetzt, da die Komponenten des Entschäumergemisches im wäßrigen Slurry im allgemeinen nicht ausreichend löslich sind. Beispiele hierfür sind die genannten Celluloseether, Homo- und Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure und copolymerisierbaren Vinylverbindungen, wie Vinylether, Acrylamid und Ethylen. Der Zusatz an derartigen als Dispersionsstabilisatoren wirkenden Verbindungen in der wäßrigen Aufschlämmung beträgt vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Mittel. Der Wassergehalt des Slurries kann je nach Art beziehungsweise Löslichkeit des Trägersalzes 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% betragen. Das Sprühtrocknen der Dispersion kann in im Prinzip bekannter Weise in dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen,

...

mittels heißer, in Gleichstrom oder Gegenstrom geführter Trocknungsgase erfolgen. Dabei ist die Trocknung durch im Gleichstrom mit dem Sprühgut geführte Trocknungsgase bevorzugt, da so der auf die potentielle Heißluftflüchtigkeit einiger Bestandteile des Entschäumergemisches zurückzuführende Aktivitätsverlust auf ein Minimum gesenkt werden kann.

Das phosphatfreie Trägermaterial (I) weist eine körnige Struktur auf und besteht aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, tensidfreien Verbindungen, in erster Linie aus anorganischen und/oder organischen Salzen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Es enthält vorzugsweise sowohl Alkalicarbonat als auch Alkalisilikat, wobei insbesondere letzteres für die guten Lagerungseigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel verantwortlich ist. Das Trägermaterial enthält vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 70 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 50 Gew.-% Alkalialumosilikat und 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalisilikat, kann jedoch zusätzlich weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche, wasserdispergierbare Stoffe enthalten. Zu den zusätzlich verwendbaren Materialien gehören insbesondere Alkalichlorid und Schichtsilikat, beispielsweise Bentonit. Bei dem Alkalisilikat handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,5 bis 1:3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den im Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel brauchbaren Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel die Acetate, Tartrate, Citrate, Succinate, Carboxymethylsuccinate sowie die Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, wie NTA oder EDTA, Hydroxyalkanphosphonate und Aminoalkanpolyphosphonate in Frage, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiaminotetramethylenphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Brauchbar sind ferner wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren, beispielsweise Polyacrylate und Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure. Gemische aus anorganischen und organischen Salzen können vielfach mit Vorteil verwendet werden. Derartige zusätzliche organische Trägermaterialien sind vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils be-

...

zogen auf gesamtes Trägermaterial, in dem Trägersalzgemisch enthalten. Bevorzugtes Alkalimetall in den genannten Alkalisalzen ist dabei in allen Fällen Natrium.

Das Trägermaterial kann darüberhinaus filmbildende Polymere, beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinalalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate und Cellulosederivate, enthalten. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Vorzugsweise werden Mischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose eingesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50. Derartige Celluloseethergemische können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Derartige filmbildenden Polymere sind in dem Trägermaterial vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Trägermaterial, enthalten.

Das erfindungsgemäße Schaumregulierungsmittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, bis zu 30 Gew.-% Alkalisilikat, insbesondere Natriumsilikat, 10 Gew.-% bis 75 Gew.-% Alkalisulfat, insbesondere Natriumsulfat, bis zu 35 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Zeolith, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, insbesondere Celluloseether, und bis zu 17 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Wasser.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels enthält 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% Alkalicarbonat, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalisilikat, bis zu 50 Gew-%, insbesondere 15 Gew.-% bis

...

45 Gew.-%, Zeolith und/oder Alkalisulfat, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, Wasser.

Die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel sind vorzugsweise frei von Tensiden im Stoffgemisch. Unter Tensiden sind oberflächenaktive Verbindungen mit hydrophobem Molekülteil und hydrophilen anionischen, ampholytischen, zwitterionischen, kationischen und nichtionischen Gruppen zu verstehen, die in wäßriger Lösung oder Dispersion eine reinigende beziehungsweise emulgierende Wirkung entfalten. Der hydrophobe Molekülteil besteht im allgemeinen aus einem Kohlenwasserstoffrest beziehungsweise einem substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einem in Wasser schwer löslichen Polyglykoletherrest, zum Beispiel einem Polypropylenglykol- bzw. Polybutylenglykol-Etherrest. Verbindungen mit nichtpolarem Molekülaufbau, insbesondere die genannten filmbildenden Polymere, die unter bestimmten Voraussetzungen in Wasser ebenfalls eine Dispergierwirkung entfalten können, fallen nicht unter die Definition "Tenside".

Ein erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel besteht vorzugsweise aus Partikeln mit Korngrößen nicht über 2 mm, insbesondere von 0,1 mm bis 1,6 mm. Es weist vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 300 Gramm pro Liter bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere von 450 Gramm pro Liter bis 800 Gramm pro Liter auf. Vorzugsweise wird es zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet, wobei als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel ihre geringe Einsatzmenge bei guter Entschäumerleistung zu bemerken ist. So gelingt es, die Entschäumerleistung üblicher Silikon-Entschäumer mit gewichtsgleichen Mengen, bezogen auf Aktivsubstanz, der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis zu erreichen.

...

Beispiele

Beispiel 1 : Herstellung von Schaumregulierungsmitteln

Durch Zusammenmischen von in Wasser vorgequollenem Celluloseether mit einer bei 130 °C erhaltenen Paraffin-Keton-Schmelze, Vermischen mit der separat hergestellten wäßrigen Aufschlämmung von Natriumcarbonat, Natriumsulfat sowie gegebenenfalls Zeolith und/oder Schichtsilikat und anschließendes Vermischen mit dem gegegebeneenfalls eingesetzten Natriumsilikat, wobei der Zeolith in Form einer ca. 50-gewichtsprozentigen wäß-

Tabelle 1: Pulverzusammensetzung [Gew.-%]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Paraffin[a)]	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Keton I[b)]	1,2	-	1,2	1,2	1,2	-
Keton II[c)]	-	1,2	-	-	-	1,2
Natriumcarbonat	3	3	3	3	35	40
Natriumsulfat	60	50	17	29	-	35
Zeolith Na-A	-	-	25	15	37	-
Schichtsilikat[d)]	-	8	8	8	-	-
Natriumsilikat[e)]	20	20	20	20	-	-
Celluloseether[f)]	2	2	2	2	1	1
Wasser	5	7	15	12	17	14

a) Lunaflex(R) 902, Hersteller DEA Mineralöl AG
b) Stearon, hergestellt gemäß DE 25 53 990
b) Behenon, hergestellt gemäß DE 25 53 990
d) Laundrosil(R) DGA, Hersteller Süd-Chemie
e) Verhältnis SiO_2 zu Na_2O : 3,0
f) 80:20 Gemisch aus Na-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose

...

rigen Aufschlämmung und das Natriumsilikat in Form einer ca. 35-gewichtsprozentigen Wasserglas-Lösung eingesetzt wurde, wurden aus den in Tabelle 1 angegebenen Rohstoffen wäßrige Aufschlämmungen erzeugt, die jeweils etwa 34 Gew.-% Wasser enthielten. Diese Aufschlämmungen wurden auf Temperaturen von etwa 80 °C bis 90 °C erwärmt und in einem Trockenturm versprüht, wobei Heißluft (Temperatur 238 °C an der Eintrittsstelle) im Gleichstrom geführt wurde. Dabei wurden die in Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten rieselfähigen Pulverprodukte **S1** bis **S6** erhalten, die frei von Teilchen über 2 mm Durchmesser waren, Anteile an Teilchen über 0,8 mm von 1 Gew.-% und an Teilchen unter 0,2 mm von 21 Gew.-% aufwiesen und eine Schüttdichte von 650 Gramm pro Liter besaßen.

Beispiel 2

Durch einfaches Vermischen der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Menge des erfindungsgemäßen Schaumregulators **S1** mit üblichen Universalwaschmittelbasispulvern W1 bis W3, welche die in Tabelle 2 angegebenen Tensidkomponenten enthielten, wurden Waschmittel hergestellt. Die in Tabelle 2 angegebenen Einsatzmengen der Schaumregulatoren wurden durch Waschversuche (Trommelwaschmaschine Miele W 717, 3,5 kg saubere Wäsche, Wasserhärte 3 °d, Dosierung 98 g Waschmittel) ermittelt und sind im Hinblick auf das Schaumverhalten des jeweiligen Waschmittels unter diesen Bedingungen optimiert (mittlere Schaumbildung ohne Überschäumen und ohne Flottenverlust bei 30 °C, 40 °C und 90 °C). Dabei zeigte sich, daß weder bei **S1** noch im Fall der Schaumregulatoren **S2** bis **S6** die Einsatzmenge, bezogen auf jeweilige Aktivsubstanz, eines üblichen Schauminhibitors **V1** auf Silikon-Basis (eingesetzt in Form eines Granulats, welches 8 Gew.-% Silikon, 35 Gew.-% Natriumcarbonat, 41 Gew.-% Natriumsulfat, 10 Gew.-% Natriumsilikat, 1 Gew.-% Celluloseether und 5 Gew.-% Wasser enthielt) überschritten werden musste.

...

Tabelle 2: Schaumregulatoren in Waschmitteln [Gew.-% Aktivsubstanz]

Waschmittel	Tensidkomponente	V1	S1
W1	8 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat[a)]	0,15	0,15
	6 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat[a)] + 2 Gew.-% Alkylsulfat[b)]	0,17	0,17
W2	7,5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat[a)]	0,17	0,17
	5,5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat[a)] + 2 Gew.-% Alkylsulfat[b)]	0,17	0,17
	7,5 Gew.-% Alkylsulfat[b)]	0,70	0,70
W3	8 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat[a)]	0,20	0,20
	6 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat[a)] + 2 Gew.-% Alkylsulfat[b)]	0,30	0,30
	8 Gew.-% Alkylsulfat[b)]	0,60	0,50

a) Lineares $C_{12/15}$-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz

b) Na-$C_{16/18}$-Alkylsulfat

...

Patentansprüche

1. Homogenes Entschäumergemisch, insbesondere geeignet zur Adsorption an ein körniges, wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägermaterial, enthaltend
   (a) 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines langkettige Alkyl- oder Alkenylreste aufweisenden Ketons mit insgesamt mindestens 25 C-Atomen und
   (b) 70 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches, das bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.

2. Entschäumergemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 18 Gew.-% Keton (a) und 75 Gew.-% bis 99 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 95 Gew.-% Paraffinwachs (b) enthält.

3. Entschäumergemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Keton (a) durch Ketonisierung von geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Salzen mit 14 bis 30 C-Atomen, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen, oder deren Gemischen erhältlich ist.

4. Entschäumergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs (b) bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-% und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% aufweist.

5. Entschäumergemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei 30 °C einen Flüssiganteil von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und bei 60 °C einen Flüssiganteil von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-% aufweist.

...

6. Entschäumergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C liegt.

7. Körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, bestehend aus
   (I) einem körnigen, phosphatfreien, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Trägermaterial und
   (II) einem daran adsorbierten homogenen Entschäumergemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
   dadurch gekennzeichnet, daß es 80 Gew.-% bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Trägermaterial (I) und 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (I) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 70 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 50 Gew.-% Alkalialumosilikat und 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalisilikat enthält.

9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial nicht über 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% organisches Material, insbesondere Acetate, Tartrate, Citrate, Succinate, Carboxymethylsuccinate, Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, Hydroxyalkanphosphonate, Aminoalkanpolyphosphonate, wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren und/oder deren Gemische, enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial nicht mehr als 5 Gew.%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, filmbildendes Polymer enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 30 Gew.-% Alkalisilikat, 10 Gew.-% bis 75 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 35 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Zeolith, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere

...

1 Gew.-% bis 3 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer und bis zu 17 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Wasser enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% Alkalicarbonat, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalisilikat, bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-%, Zeolith und/oder Alkalisulfat, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-% Wasser enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wäßrigen Lösung oder Aufschlämmung des Trägermaterials (I), die 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser enthält, das Entschäumergemisch (II), gegebenenfalls unter Zusatz von nicht über 5 Gew.-% eines in Wasser löslichen beziehungsweise quellfähiges Polymeren, dispergiert und die Dispersion sprühtrocknet.

14. Verfahren zur Herstellung eines Schaumregulierungsmittels nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Trägermaterial (I) in kontinuierlichem Strom durch die ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des zumindest teilweise geschmolzenen Entschäumergemischs (II) geschleudert wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Adsorption auf dem Trägermaterial (I) bestimmte Entschäumergemisch (II) durch Abkühlen eines Gemisches der Komponenten (a) und (b) von einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereiches von (a) auf eine Temperatur unterhalb desselben erzeugt wird.

16. Verwendung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12 zur Herstellung von pulverfömigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/03270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.^{5} C11D 3/18, B01D 19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.^{5} C11D, B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A1,0150386 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 7 August 1985 (07.08.85), claims 1,9,13-14	1,7,9
A	DE,A1,2553990 (HENKEL & CIE GMBH); 8 June 1977 (08.06.77), claim 1, page 2, line 1-page 4, lines 1-24	1
A	EP,A2,0324339 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 19 July 1989 (19.07.89)	1
A	DE,B,1467613 (HENKEL & CIE, GMBH), 9 May 1974 (09.05.74)	1
A	DE,A,2242541 (HENKEL & CIE GMBH), 7 March 1974 (07.03.74)	1
A	WO,A1,9220770 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 26 November 1992 (26.11.92), claims 1,4-5,9-10	1,7

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 March 1994 (15.03.94)	6 April 1994 (06.04.94)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

SA 72653

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

28/01/94

International application No.
PCT/EP 93/03270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0150386	07/08/85	DE-A- 3400008	11/07/85
		DE-A- 3467903	14/01/88
		JP-A- 60156514	16/08/85
		US-A- 4590237	20/05/86
DE-A1- 2553990	08/06/77	AT-B- 353236	12/11/79
		BE-A- 848902	31/05/77
		CH-A- 614386	30/11/79
		FR-A,B- 2333551	01/07/77
		GB-A- 1527670	04/10/78
		JP-A- 52068085	06/06/77
		NL-A- 7612102	03/06/77
		US-A- 4087398	02/05/78
EP-A2- 0324339	19/07/89	DE-A- 3800483	20/07/89
		JP-A- 1215895	29/08/89
		US-A- 4937011	26/06/90
DE-B- 1467613	09/05/74	AT-A- 263977	00/00/00
		AT-A- 263978	00/00/00
		BE-A- 685556	16/02/67
		BE-A- 685604	17/02/67
		BE-A- 685671	20/02/67
		BE-A- 685746	20/02/67
		CH-A- 478230	15/09/69
		CH-A- 478232	15/09/69
		CH-A- 481211	15/11/69
		CH-A- 527901	15/09/72
		DE-A,B,C 1467614	16/01/69
		DE-A,B,C 1467615	16/01/69
		DE-A- 1467616	16/01/69
		FR-A- 1489392	00/00/00
		FR-A- 1489393	00/00/00
		FR-A- 1489394	00/00/00
		FR-A- 1489395	00/00/00
		NL-A- 6610364	21/02/67
		NL-A- 6610365	21/02/67
		NL-A- 6610366	21/02/67
		NL-A- 6610367	21/02/67
		SE-A- 348490	00/00/00
DE-A- 2242541	07/03/74	NONE	
WO-A1- 9220770	26/11/92	DE-A- 4117032	26/11/92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte tionales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03270

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C11D 3/18, B01D 19/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C11D, B01D

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A1, 0150386 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 7 August 1985 (07.08.85), Ansprüche 1,9, 13-14	1,7,9
	--	
A	DE, A1, 2553990 (HENKEL & CIE GMBH), 8 Juni 1977 (08.06.77), Anspruch 1, Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 1-24	1
	--	
A	EP, A2, 0324339 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 19 Juli 1989 (19.07.89)	1
	--	
A	DE, B, 1467613 (HENKEL & CIE, GMBH), 9 Mai 1974 (09.05.74)	1
	--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

[X] Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15 März 1994	- 6. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	DAGMAR JÄRVMAN

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03270

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A, 2242541 (HENKEL & CIE GMBH), 7 März 1974 (07.03.74) --	1
A	WO, A1, 9220770 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 26 November 1992 (26.11.92), Ansprüche 1, 4-5,9-10 --	1,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 28/01/94

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03270

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0150386	07/08/85	DE-A-	3400008	11/07/85
		DE-A-	3467903	14/01/88
		JP-A-	60156514	16/08/85
		US-A-	4590237	20/05/86
DE-A1- 2553990	08/06/77	AT-B-	353236	12/11/79
		BE-A-	848902	31/05/77
		CH-A-	614386	30/11/79
		FR-A,B-	2333551	01/07/77
		GB-A-	1527670	04/10/78
		JP-A-	52068085	06/06/77
		NL-A-	7612102	03/06/77
		US-A-	4087398	02/05/78
EP-A2- 0324339	19/07/89	DE-A-	3800483	20/07/89
		JP-A-	1215895	29/08/89
		US-A-	4937011	26/06/90
DE-B- 1467613	09/05/74	AT-A-	263977	00/00/00
		AT-A-	263978	00/00/00
		BE-A-	685556	16/02/67
		BE-A-	685604	17/02/67
		BE-A-	685671	20/02/67
		BE-A-	685746	20/02/67
		CH-A-	478230	15/09/69
		CH-A-	478232	15/09/69
		CH-A-	481211	15/11/69
		CH-A-	527901	15/09/72
		DE-A,B,C	1467614	16/01/69
		DE-A,B,C	1467615	16/01/69
		DE-A-	1467616	16/01/69
		FR-A-	1489392	00/00/00
		FR-A-	1489393	00/00/00
		FR-A-	1489394	00/00/00
		FR-A-	1489395	00/00/00
		NL-A-	6610364	21/02/67
		NL-A-	6610365	21/02/67
		NL-A-	6610366	21/02/67
		NL-A-	6610367	21/02/67
		SE-A-	348490	00/00/00
DE-A- 2242541	07/03/74	KEINE		
WO-A1- 9220770	26/11/92	DE-A-	4117032	26/11/92